

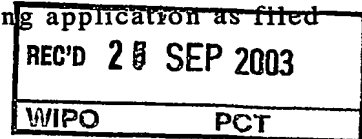
PCT/JPC3/10114

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

08.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.



出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 3 1 9 5 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 3 1 9 5 4]

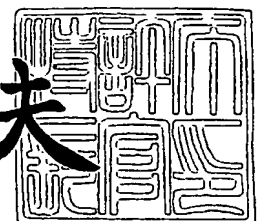
出 願 人 株式会社神戸製鋼所
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 30429

【提出日】 平成14年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 14/06

【発明の名称】 耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜およびその製造方法、並びに耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜被覆工具

【請求項の数】 14

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

 【氏名】 玉垣 浩

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

 【氏名】 碓 賀充

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所 高砂製作所内

 【氏名】 小原 利光

【特許出願人】

 【識別番号】 000001199

 【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所

【代理人】

 【識別番号】 100067828

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703961

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜およびその製造方法、並びに耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜被覆工具

【特許請求の範囲】

【請求項1】 AlとTiを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を有する積層皮膜において、該硬質皮膜を酸化することによって形成される酸化物含有層と、該酸化物含有層上に形成される α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜を有することを特徴とする耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜。

【請求項2】 前記酸化物含有層は、最表面側が実質的にアルミナからなるものである請求項1に記載の積層皮膜。

【請求項3】 前記硬質皮膜は、TiAlNからなるものである請求項1または2に記載の積層皮膜。

【請求項4】 前記硬質皮膜は、AlおよびTiと、IVa族(Ti除く)、Va族、VIa族およびSiよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものである請求項1または2に記載の積層皮膜。

【請求項5】 前記硬質皮膜は、TiAlCrNからなるものである請求項4に記載の積層皮膜。

【請求項6】 Alを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を有する積層皮膜において、該硬質皮膜を酸化することによって形成される最表面側が実質的にアルミナからなる酸化物含有層と、該酸化物含有層上に形成される α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜を有することを特徴とする耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜。

【請求項7】 前記硬質皮膜は、Alと、IVa族、Va族、VIa族およびSiよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものである請求項6に記載の積層皮膜。

【請求項8】 前記酸化物含有層上に形成されるアルミナ膜は、 α 型結晶構

造が70%以上である請求項1～7のいずれかに記載の積層皮膜。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の積層皮膜が表面に形成されていることを特徴とする積層皮膜被覆工具。

【請求項10】 請求項1～8のいずれかに記載の積層皮膜を形成する方法であって、前記硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜の表面を酸化して酸化物含有層を形成し、その後、該酸化物含有層上に前記 α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜を形成することを特徴とする耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜の製造方法。

【請求項11】 前記酸化物含有層の形成を、酸化性ガス含有雰囲気下で基板温度を650～800℃に保持して行う請求項10に記載の積層皮膜の製造方法。

【請求項12】 前記 α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜の形成を、PVD法で行う請求項10または11に記載の積層皮膜の製造方法。

【請求項13】 前記酸化物含有層の形成と前記 α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜の形成を、同一装置内で行う請求項10～12のいずれかに記載の積層皮膜の製造方法。

【請求項14】 前記硬質皮膜の形成、前記酸化物含有層の形成、および前記 α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜の形成を、同一装置内で行う請求項10～12のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、切削工具、摺動部材、金型等の如き耐摩耗部材に被覆される積層皮膜に関するものであり、詳細には、耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜と、上記切削工具や摺動部材等の基材の特性を損なうことのない低温条件で該積層皮膜を形成することのできる有用な製造方法に関するものである。尚、本発明の対象となる積層皮膜は、上記した様々な用途に適用できるが、以下では代表例として切削工具に適用する場合を中心に説明を進める。

【0002】

【従来の技術】

一般に、優れた耐摩耗性や摺動特性が求められる切削工具や摺動部材として、高速度鋼製や超硬合金製の基材表面に、チタン窒化物やチタンアルミニウム窒化物等の硬質皮膜が、物理蒸着法（以下、PVD法という）や化学蒸着法（以下、CVD法という）等の方法で形成されたものが用いられている。

【0003】

特に切削工具として使用する場合、前記硬質皮膜には耐摩耗性と耐熱性（高温での耐酸化性）が特性として要求されるので、該両特性を有するものとして、特にチタンアルミニウム窒化物（TiAlN）が、切削時の刃先温度が高温となる超硬工具等への被覆材料として近年多く使用されている。この様にTiAlNが優れた特性を発揮するのは、皮膜に含まれるアルミニウムの作用により耐熱性が向上し、800℃程度の高温まで安定した耐摩耗性と耐熱性を維持できるからである。該TiAlNとしては、TiとAlの組成比の異なる様々なものが使用されているが、その大半は、上記両特性を備えたTi:Alの原子比が50:50～25:75のものである。

【0004】

ところで切削工具等の刃先は、切削時に1000℃以上の高温となる場合がある。この様な状況下、上記TiAlN膜のみでは十分な耐熱性を確保できないため、例えば、特許第2742029号に示されるように、TiAlN膜を形成した上に、更にアルミナ層を形成して耐熱性を確保することが行われている。

【0005】

アルミナは、温度によって様々な結晶構造をとるが、いずれも熱的に準安定状態にある。しかし、切削工具の如く切削時における刃先の温度が、常温から1000℃以上にわたる広範囲で著しく変動する場合には、アルミナの結晶構造が変化し、皮膜に亀裂が生じたり剥離する等の問題を生じる。ところが、CVD法を採用し、基材温度を1000℃以上に高めることによって形成されるコランダム構造（ α 型結晶構造）のアルミナだけは、一旦形成されると、以後の温度に関係なく熱的に安定な構造を維持する。したがって、切削工具等に耐熱性を付与するには、 α 型結晶構造のアルミナ膜を被覆することが有効な手段とされている。

【0006】

しかしながら、上述した通り α 型結晶構造のアルミナを形成するには、基材を 1000°C 以上にまで加熱しなければならないため、適用できる基材に限られる。基材の種類によっては、 1000°C 以上の高温にさらされると軟質化し、耐摩耗部材用基材としての適性が失われる可能性が生じるからである。また、超硬合金の様な高温用基材であっても、この様な高温にさらされると変形等の問題が生じる。また、耐摩耗性を発揮する膜として基材上に形成された TiAlN 膜等の硬質皮膜の実用温度域は一般に最高で 800°C 程度であり、 1000°C 以上の高温にさらされると、皮膜が変質し、耐摩耗性が劣化するおそれがある。

【0007】

この様な問題に対し、特開平 5-208326 号公報には、上記アルミナと同レベルの高硬度を有する $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 混合結晶が、 500°C 以下の低温域で得られた旨報告されている。しかしながら、被削材が鉄を主成分とするものである場合、前記混合結晶皮膜の表面に存在する Cr が、切削時に被削材中の鉄と化学反応を起こし易いため、皮膜の消耗が激しく寿命を縮める原因となる。

【0008】

また、O. Zywitzki, G. Hoetzschiらは、高出力 ($11-17\text{ kW}$) のパルス電源を用いて反応性スパッタリングを行うことで、 750°C で α 型結晶構造の酸化アルミニウム皮膜を形成できた旨報告している (Surf. Coat. Technol., 86-87 (1996) 640-647)。しかし、この方法で α 型結晶構造の酸化アルミニウムを得るには、パルス電源の大型化が避けられない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

この様な問題を解決した技術として、特開 2002-53946 号では、格子定数が 4.779 \AA 以上 5.000 \AA 以下で、膜厚が少なくとも $0.005\text{ }\mu\text{m}$ であるコランダム構造 (α 型結晶構造) の酸化物皮膜を下地層とし、該下地層上に α 型結晶構造のアルミナ皮膜を形成する方法が開示されている。上記酸化物皮膜の成分は、 Cr_2O_3 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 又は $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ のいずれかであることが好ましく、該酸化物皮膜の成分が $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ である場合に

は、 $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_{(1-x)})_2\text{O}_3$ (ただし、 x は $0 \leq x \leq 0.54$)を採用することがより好ましく、また、該酸化物皮膜の成分が $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ である場合には、 $(\text{Al}_y, \text{Cr}_{(1-y)})_2\text{O}_3$ (ただし、 y は $0 \leq y \leq 0.90$)を採用することがより好ましいと示されている。

【0010】

また、硬質皮膜としてTi、Cr、Vよりなる群から選択される1種以上の元素とAlとの複合窒化皮膜を形成した上に、中間層として $(\text{Al}_z, \text{Cr}_{(1-z)})_2\text{N}$ (ただし、 z は $0 \leq z \leq 0.90$)からなる皮膜を形成し、さらに該皮膜を酸化処理してコランダム構造の酸化物皮膜を形成した後、該酸化物皮膜上に α 型アルミナを形成することが有用である旨示されている。

【0011】

しかし上記方法では、 α 型アルミナ膜形成のために、中間膜として酸化物皮膜や窒化物・酸化物の複合皮膜を形成しなければならないため、積層皮膜の形成効率を高めるうえでは、なお改善の余地が残されている。

【0012】

本発明はこの様な事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜を、基材や硬質皮膜の特性劣化・変形を招くことのない条件下で、中間膜を介さず効率よく形成することのできる有用な方法を提供し、併せてこの様な方法で得られる耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜、更には該積層皮膜の被覆された工具を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る積層皮膜は、AlとTiを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を有する積層皮膜において、該硬質皮膜を酸化することによって形成される酸化物含有層と、該酸化物含有層上に形成される α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜を有するところに特徴を有するものであり、前記酸化物含有層は、最表面側が実質的にアルミナからなるものであることを好ましい形態とする。また前記硬質皮膜は、TiAlNからなるものが特に好ましい。

。

【0014】

また前記AlとTiを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜として、AlおよびTiと、IVa族(Ti除く)、Va族、VIA族およびSiよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものを採用してもよく、この場合、特にTiAlCrNからなるものを用いるのが好ましい。

【0015】

更に本発明は、Alを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を有する積層皮膜であって、該硬質皮膜を酸化することによって形成される最表面側が実質的にアルミナからなる酸化物含有層と、該酸化物含有層上に形成される α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜を有するところに特徴を有する積層皮膜も規定するものであり、前記Alを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜として、Alと、IVa族、Va族、VIA族およびSiよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものを用いるのがよい。

【0016】

また、前記酸化物含有層上に形成されるアルミナ膜は、 α 型結晶構造が70%以上であるものがよい。

【0017】

本発明では、この様な積層皮膜が表面に形成された積層皮膜被覆工具も保護対象に包含する。

【0018】

更に本発明にかかる製造方法は、上記の様な積層皮膜を製造する有用な方法として位置付けられるもので、前記硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜の表面を酸化して酸化物含有層を形成し、その後、該酸化物含有層上に α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜を形成するところに特徴を有する。

【0019】

前記酸化物含有層の形成は、酸化性ガス含有雰囲気下で基板温度を 6 5 0 ~ 8 0 0 °C に保持して行うことが好ましく、また、前記 α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜の形成は、P V D 法で行うことが好ましい。尚、この酸化処理時における「基板温度」とは超硬合金製や炭素鋼製、工具鋼製等の基材および該基材上に形成された硬質皮膜の温度をいうものとする。

【0 0 2 0】

前記酸化物含有層の形成と、前記 α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜の形成は、生産性向上の観点から同一装置内で行うことが好ましく、より好ましくは前記硬質皮膜の形成、前記酸化物含有層の形成、および前記 α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜の形成の全てを同一装置内で行うのがよい。

【0 0 2 1】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、前述した様な状況の下で、 α 型結晶構造主体のアルミナを、前記硬質皮膜や基材等の特性を維持できる約 8 0 0 °C 以下の温度域で形成するための方法について研究を進めた。その結果、T i A l N、T i A l C r N 等の硬質皮膜を形成した後、当該皮膜の表面を酸化することにより形成した酸化物含有層を、 α 型結晶構造を主体とするアルミナ皮膜形成の下地とすれば、 α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜（以下、単に「 α 型主体アルミナ膜」ということがある）を効率よく形成できることを見出し、上記本発明に想到した。

【0 0 2 2】

この様な作用が得られる詳細な機構は定かではないが、Ikedaらが、「Thin Solid Films」[195(1991)99-110]に開示したT i A l N皮膜の高温酸化挙動からすると、本発明の上記作用は以下のような理由によるものと考えられる。

【0 0 2 3】

即ち上記文献中で、Ikedaらは、高温の酸素含有雰囲気下でT i A l N皮膜を酸化処理すると、T i A l N皮膜の最表面に薄いアルミナ膜が析出することを指摘している。また、その結論に至った観察結果として、大気中で最大 8 0 0 °C まで加熱することで酸化したT i A l N（原子比でT i : A l = 5 0 : 5 0）膜のオージェ深さ方向分析の結果をF i g . 1 2 に示している。このF i g . 1 2 には

、最表面から皮膜内部に至る膜組成として、まず最表面に、アルミナを主体とする層が存在し、その内部にTiとAlの混合した酸化物層が存在し、更にその内部にTi主体の酸化物層が存在していることを明らかにしている。

【0024】

そして、本発明者らが行った後記実施例からも明らかなように、TiAlNからなる硬質皮膜の酸化処理温度(740～780℃)は、Ikedaらの実験における酸化温度(800℃)に比較的近いことから、本発明でも、上記実験結果と同様の層が形成されているものと推定される。

【0025】

本発明者らは、更に、様々な金属元素を含む硬質皮膜を酸化して同様の測定を行ったところ、Alを含有する硬質皮膜の表面を酸化すれば、硬質皮膜中のAlが優先的に表面に浮上して酸化され、その結果、形成された酸化層の最表面にはアルミナが形成しやすいことを見出した。そしてこの様なアルミナを含む酸化物層をアルミナ皮膜形成の下地とすれば、800℃以下の比較的低温域でも、 α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されることを見出した。この様な現象が生ずる理由としては、硬質皮膜を酸化処理して形成された酸化物含有層上に、例えば反応性スパッタリング法によってアルミナ膜の形成を行うと、該酸化物含有層上に α 型アルミナの結晶核が選択的に形成されるためと考えられる。

【0026】

<硬質皮膜について>

切削工具等の優れた耐摩耗性を確保するのに有効であり、かつ、該硬質皮膜を酸化処理して、 α 型結晶構造主体のアルミナ膜形成に有用な酸化物層を形成するのに有用な硬質皮膜として、AlとTiを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を採用する。

【0027】

AlとTiを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜としては、AlとTiを必須とする金属成分の窒化物、または炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、炭窒酸化物等からなる硬質皮膜が挙げられ、具体的に、例えばTiAlN、TiAlCN、TiAlC、TiAlNO等を用いるこ

とができる。その中でも、特にTiAlNからなる硬質皮膜が好ましい。尚、硬質皮膜としてTiAlN皮膜を用いる場合、TiとAlの組成比は任意に設定できるが、好ましいのはTi:Alが原子比で40:60~25:75のものである。

【0028】

更に本発明では、AlとTiを必須とし、更に第3番目の元素として、IVa族(Ti除く)、Va族、VIa族およびSiよりなる群から選択される少なくとも1種の元素を必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものを硬質皮膜としてもよく、該硬質皮膜として、例えばTiAlCrN、TiAlVN、TiAlSiN、TiAlCrCN等が挙げられる。より好ましくは、Al、TiおよびCrの窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなる硬質皮膜を用いるのがよく、例えばTiAlCrN、TiAlCrCN、TiAlCrON、TiAlCrBN等が挙げられる。この場合、TiAlCrNからなる硬質皮膜を用いるのが更に好ましく、特に、下記に示す組成のものを用いることが推奨される。

【0029】

即ち、 $(Ti_a, Al_b, Cr_c) (C_{1-d}N_d)$ からなる硬質皮膜であって、

$$0.02 \leq a \leq 0.30、$$

$$0.55 \leq b \leq 0.765、$$

$$0.06 \leq c、$$

$$a + b + c = 1、$$

$0.5 \leq d \leq 1$ (a, b, cはそれぞれTi, Al, Crの原子比を示し、dはNの原子比を示す。以下同じ)、

または

$$0.02 \leq a \leq 0.175、$$

$$0.765 \leq b、$$

$$4(b - 0.75) \leq c、$$

$$a + b + c = 1、$$

$$0.5 \leq d \leq 1 \text{ を満たすものである。}$$

【0030】

更に本発明では、Alを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜を酸化することによって形成される最表面側が実質的にアルミナからなる酸化物含有層と、該酸化物含有層上に形成される α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜を有する積層皮膜も規定するが、このときのAlを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物からなる硬質皮膜としては、Alと、IVa族、Va族、VIa族およびSiよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを必須成分とする窒化物、炭化物、炭窒化物、ほう化物、窒酸化物、または炭窒酸化物からなるものを用いるのがよく、例えば、上述の様なAlとTiを金属成分として含有するものの他、AlCrN、AlCrCN等を用いることができる。

【0031】

前記硬質皮膜の膜厚は、硬質皮膜に期待される耐摩耗性と耐熱性を十分に発揮させるため、 $0.5\mu\text{m}$ 以上とするのがよく、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上である。しかし硬質皮膜の膜厚が厚すぎると、切削時に該硬質皮膜に亀裂が生じ易くなり長寿命化が図れなくなるので、硬質皮膜の膜厚は $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下に抑えるのがよい。

【0032】

上記硬質皮膜の形成方法は特に限定されないが、耐摩耗性および耐熱性を高めるべくAl原子比の高い硬質皮膜を形成するには、PVD法で形成することが好ましく、該PVD法としてAIP（イオンプレーティング）法や反応性スパッタリング法を採用することがより好ましい。また、PVD法で硬質皮膜を形成する方法を採用すれば、硬質皮膜の形成と後述する α 型主体アルミナ膜の形成を同一装置内で成膜を行うことができるので、生産性向上の観点からも好ましい。

【0033】

<酸化物含有層について>

本発明では、前記硬質皮膜を形成した後、該硬質皮膜の表面を酸化し、酸化物含有層を形成、特にAlを含有する硬質皮膜表面に、最表面側が実質的にアルミナからなる酸化物含有層を形成するのがよいことから、硬質皮膜の酸化は下記の

条件で行うことが好ましい。

【0034】

即ち、前記酸化は、酸化性ガス含有雰囲気で行うことが好ましい。その理由は効率よく酸化できるからであり、例えば酸素、オゾン、 H_2O_2 等の酸化性ガスを含有する雰囲気が挙げられ、その中には大気雰囲気も勿論含まれる。

【0035】

また前記酸化は、基板温度を $650\sim 800^\circ\text{C}$ に保持して行うことが望ましい。基板温度が低過ぎると十分に酸化が行われなからであり、好ましくは 700°C 以上に高めて行うことが望ましい。基板温度を高めるにつれて酸化は促進されるが、基板温度の上限は、本発明の目的に照らして 1000°C 未満に抑えることが必要である。本発明では、 800°C 以下でも後述する α 型主体アルミナ膜の形成に有用な酸化物含有層を形成することができる。

【0036】

本発明では、上記酸化処理のその他の条件について格別の制限はなく、具体的な酸化方法として、例えば酸素、オゾン、 H_2O_2 等の酸化性ガスをプラズマ化して照射する方法を採用することも勿論有効である。

【0037】

< α 型結晶構造主体のアルミナ膜について>

そして上述した通り、前記酸化物含有層を下地とすれば、該酸化物含有層上に α 型主体のアルミナ膜を確実に形成することができるのである。

【0038】

この α 型主体のアルミナ膜は、 α 型結晶構造が 70% 以上のものが優れた耐熱性を発揮するので好ましく、より好ましくは α 型結晶構造が 90% 以上のものがあり、最も好ましくは α 型結晶構造が 100% のものである。

【0039】

α 型主体アルミナ膜の膜厚は、 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ とすることが望ましい。該アルミナ膜の優れた耐熱性を持続させるには、 $0.1\mu\text{m}$ 以上確保することが有効だからであり、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上である。しかし α 型主体アルミナ膜の膜厚が厚すぎると、該アルミナ膜中に内部応力が生じて亀裂等が生じ易くなるので好

ましくない。従って、前記膜厚は $20\mu\text{m}$ 以下とするのがよく、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下である。

【0040】

α 型主体アルミナ膜の形成方法は特に限定されないが、CVD法では 1000°C 以上の高温域で行う必要があるので好ましくなく、低温域で成膜することのできるPVD法を採用することが望ましい。PVD法の中でも、スパッタリング法が好ましく、特に反応性スパッタリングは、安価なメタルターゲットを用いて高速成膜を行うことができるので好ましい。

【0041】

該アルミナ膜形成時の基板温度は特に規定しないが、約 $650\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度域で行うと、 α 型主体アルミナ膜が形成され易いので好ましい。また、前記酸化処理工程に引き続き、酸化処理時の基板温度を一定に保って α 型主体アルミナ膜を形成すれば、基材や硬質皮膜の特性を維持できる他、生産性にも優れているので好ましい。

【0042】

尚、本発明にかかる積層皮膜の形成は、前記酸化物含有層の形成と前記 α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜の形成を、同一装置内で行うことが生産性向上の観点から好ましく、より好ましくは、前記硬質皮膜の形成、前記酸化物含有層の形成、および前記 α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜の形成の全ての工程を、同一装置内で行うのがよい。

【0043】

具体的には、例えばAIP蒸発源、マグネトロンスパッタリングカソード、ヒーター加熱機構、基材回転機構等を備え、後述する実施例で示す様な成膜装置に、例えば超合金製の基材を設置し、まずAIP法等を採用してTiAlN等の硬質皮膜を形成した後、前述した様な酸素、オゾン、 H_2O_2 等の酸化性ガス雰囲気中で該硬質皮膜の表面を熱酸化させ、その後、反応性スパッタリング法等を採用して α 型結晶構造主体のアルミナ膜を形成することが挙げられる。

【0044】

本発明は、この様な積層皮膜が形成された積層皮膜被覆工具も規定するもので

あり、その具体的な適用例としては、例えば、基材が超合金製であり、硬質皮膜としてTiAlNを形成したスローアウェイチップや、基材が超合金製であり、硬質皮膜としてTiAlCrNを形成したエンドミルや、基材がサーメット製であり、硬質皮膜としてTiAlNを形成したスローアウェイチップ等の切削工具、更には、高温下で使用される熱間加工用金型等を挙げることができる。

【0045】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0046】

サイズが12.7mm×12.7mm×5mmで超合金製の基材を、鏡面研磨($Ra = 0.02 \mu m$ 程度)し、アルカリ槽と純水槽中で超音波洗浄してから乾燥したものを、積層皮膜の被覆に用いた。

【0047】

本実施例では、硬質皮膜の形成、該硬質皮膜の酸化処理、および α 型主体アルミナ膜の形成を、図1に示す真空成膜装置((株)神戸製鋼所製 AIP-S40複合機)で行った。

【0048】

基材上への硬質皮膜の形成は、図1に示す装置1でAIP用蒸発源7を用いAIP法(アークイオンプレーティング法)で行い、膜厚が2~3 μm の、TiとAlの原子比(Ti:Al)が0.55:0.45のTiAlN硬質皮膜、またはTi、AlおよびCrの原子比(Ti:Al:Cr)が0.10:0.65:0.18のTiAlCrN硬質皮膜を形成した。また比較例1として、上記TiAlN皮膜上に、更にAIP法でCrN皮膜を形成した。

【0049】

上記硬質皮膜の酸化、または硬質皮膜上に形成されたCrN膜の酸化は、次の様にして行った。即ち、試料(基材)2を装置1内の回転テーブル3上の遊星回

転治具 4 にセットし、装置内がほぼ真空状態となるまで排気した後、ヒーター 5 で試料を表 1 に示す温度（酸化工程での基板温度）となるまで加熱した。試料の温度が所定の温度となった時点で、装置 1 内に、酸素ガスを流量 200 sccm、圧力 0.5 Pa となるよう導入し、20 分間または 60 分間加熱保持して酸化を行った。

【0050】

次に、 α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜を前記酸化物含有層上に形成した。該アルミナ膜の形成は、アルゴンと酸素雰囲気中で、基板温度を前記酸化処理工程とほぼ同程度とし、図 1 における 1 台又は 2 台のアルミニウムターゲットを装着したスパッタリングカソード 6 に約 3 kW のパルス DC 電力を加え、反応性スパッタリング法を採用して行った。尚、アルミナ膜の形成時には、試料（基板）温度が酸化処理時よりも若干上昇した。また該アルミナ膜の形成は、放電電圧およびアルゴン－酸素の流量比率をプラズマ発光分光法を利用して制御し、放電状態をいわゆる遷移モードにして行った。

【0051】

この様にして形成された積層皮膜の表面を薄膜 X 線回折装置で分析し、最表面皮膜として形成されたアルミナ膜の結晶構造を特定した。即ち、後述する図 2 や図 3 に示される様な X 線回折測定結果から、 α 型結晶構造のアルミナを代表する X 線回折ピークとして $2\theta = 25.5761 (^{\circ})$ のピーク強度 I_{α} を選択し、 γ 型結晶構造のアルミナを代表する X 線回折ピークとして $2\theta = 19.4502 (^{\circ})$ のピーク強度 I_{γ} を選択し、この強度比： I_{α} / I_{γ} 値の大きさから、 α 型結晶構造のアルミナ形成の程度を評価した。これらの結果を表 1 に併記する。

【0052】

【表 1】

	硬質皮膜	酸化工程		アルミナ膜の成膜工程			アルミナ膜の測定結果		
		基板温度	時間	電圧	使用スパッタ源台数	基板温度	膜厚	I α /I γ	結晶構造
本発明例1	TiAlN	780°C	20分	3kW	2台	780°C	2 μ m	γ ピーク検出されず※1	α
比較例1	TiAlN+CrN						2 μ m	γ ピーク検出されず※1	α
本発明例2	TiAlN	750°C	20分	3kW	1台	770°C	1.15 μ m	2.8	α 主、 γ 従
本発明例3	TiAlCrN						1.15 μ m	2.9	α 主、 γ 従
本発明例4	TiAlN	740°C	60分	3kW	1台	770°C	0.9 μ m	γ ピーク検出されず※1	α
比較例2	TiAlN	635°C	20分	3kW	1台	670°C	1.3 μ m	1.4	α γ 混合
比較例3	TiAlN	580°C	20分	3kW	2台	590°C	2 μ m	α ピーク検出されず※2	γ

※1 2 θ = 19.4502° のピーク検出されず※2 2 θ = 25.5761° のピーク検出されず

【0053】

図 2 は、本発明例 1 の積層皮膜表面を薄膜 X 線回折装置で測定した結果である。この図 2 に示される X 線回折の主要なピークが、T i A l N に起因する回折ピークと最表面に形成された α 型結晶構造のアルミナの回折ピークであることから、本発明例 1 の皮膜は、硬質皮膜上に α 型結晶構造主体のアルミナ皮膜が形成されたものであることがわかる。

【0054】

また図 3 は、比較例 1 の積層皮膜表面の薄膜 X 線回折結果を示したものであり、 α 型結晶構造のアルミナの回折ピークとともに、中間膜である C r N が酸化されてなる C r ₂ O ₃ に起因する回折ピークが観察される。

【0055】

このことから、比較例 1 でも本発明例 1 と同様に α 型結晶構造主体のアルミナ膜が形成されていることがわかる。しかし、本発明にかかる硬質皮膜の方が、中間膜として形成された C r 含有皮膜による切削性能低下を懸念する必要がないことに加え、中間膜を設けるといった工程を省略して積層皮膜の生産性をより高めるといった観点から優れている。

【0056】

本発明例 2 および本発明例 3 は、硬質皮膜として T i A l N または T i A l C r N を基材上に形成し、酸化処理工程の基板温度のみを本発明例 1 より 3 0 ° C 低い 7 5 0 ° C に設定し、その他の条件を本発明例 1 と同様にして成膜したものである。表 1 に示す通り、本発明例 2 および本発明例 3 では、形成された皮膜に若干 γ 型結晶構造のアルミナが混合するものの、 α 型主体のアルミナ皮膜が形成されていることがわかる。

【0057】

また本発明例 4 は、硬質皮膜として T i A l N を形成し、酸化処理工程における基板温度を前記本発明例 2 および本発明例 3 よりも更に低い 7 4 0 ° C とし、酸化処理時間を本発明例 1 ~ 3 よりも長い 6 0 分間とし、その他の条件を本発明例 1 と同様にして成膜したものである。表 1 に示す通り、本発明例 4 で得られた皮膜の最表面は、ほぼ純粋な α 型結晶構造アルミナで覆われていることがわかる。

【0058】

比較例 2 および比較例 3 は、酸化処理温度を比較例 2 では 6 3 5 ℃とし、比較例 3 では 5 8 0 ℃とし、いずれも 2 0 分間加熱保持して行ったものである。表 1 に示す比較例 3 の結果より、酸化処理を 5 8 0 ℃で行った場合には、その後にアルミナ膜を成膜しても全く α 型結晶構造のアルミナ膜が形成されず、 γ 型結晶構造主体のアルミナ膜が形成されることがわかる。また比較例 2 から、酸化処理を 6 3 5 ℃で行った場合には、成膜されたアルミナ膜の結晶構造は α 型が若干優位であるが、実質的に α 型と γ 型の混合となっており、 α 型主体とは言い難い。

【0 0 5 9】

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、特に耐熱性に優れた α 型結晶構造主体のアルミナ膜を、基材や硬質皮膜の特性を劣化させることのない成膜温度域で形成することができた。また従来のように、TiAlN等の硬質皮膜と α 型結晶構造のアルミナ膜との間に中間膜を設ける必要がないので、効率的に積層皮膜を形成することができ、かつ該中間膜による切削性能等の低下が生じることもない。従ってこの様な積層皮膜および該積層皮膜の製造方法の実現により、従来よりも耐摩耗性および耐熱性に優れた切削工具等を安価で提供できることとなった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施に用いる装置例を示す概略説明図（上面図）である。

【図 2】

実施例における本発明例 1 の薄膜 X 線回折結果である。

【図 3】

実施例における比較例 1 の薄膜 X 線回折結果である。

【符号の説明】

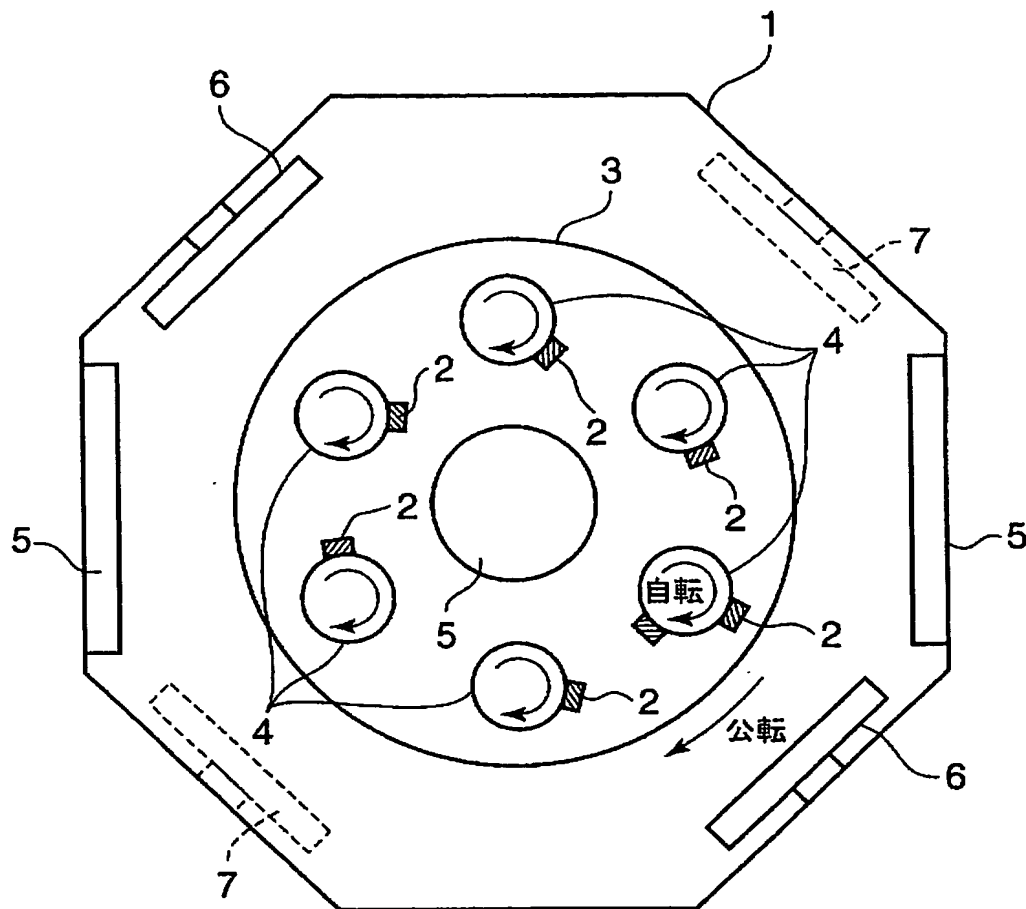
- 1 成膜用装置
- 2 試料（基材）
- 3 回転テーブル
- 4 遊星回転治具
- 5 ヒーター

6 スパッタリングカソード

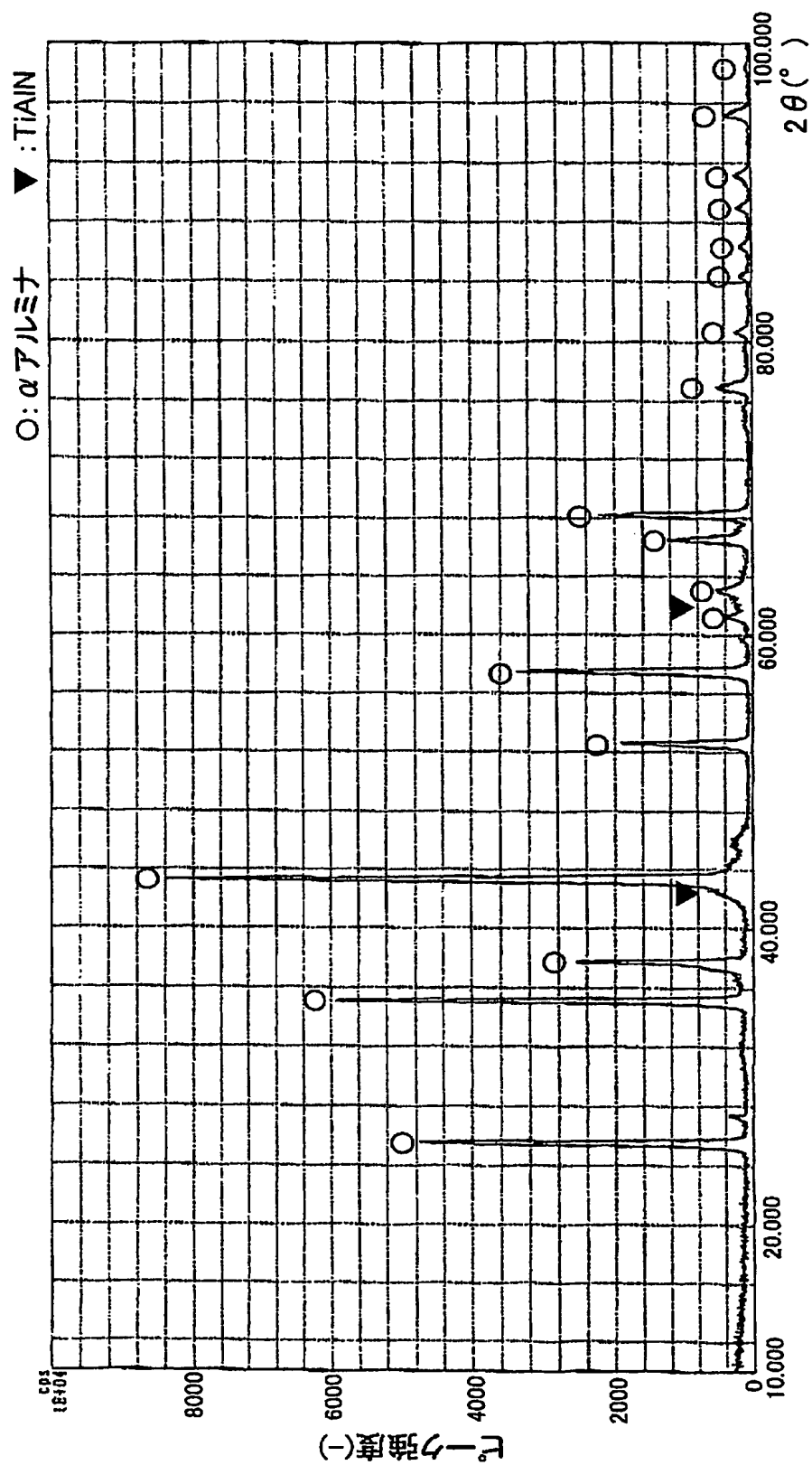
7 A I P 用 蒸 発 源

【書類名】 図面

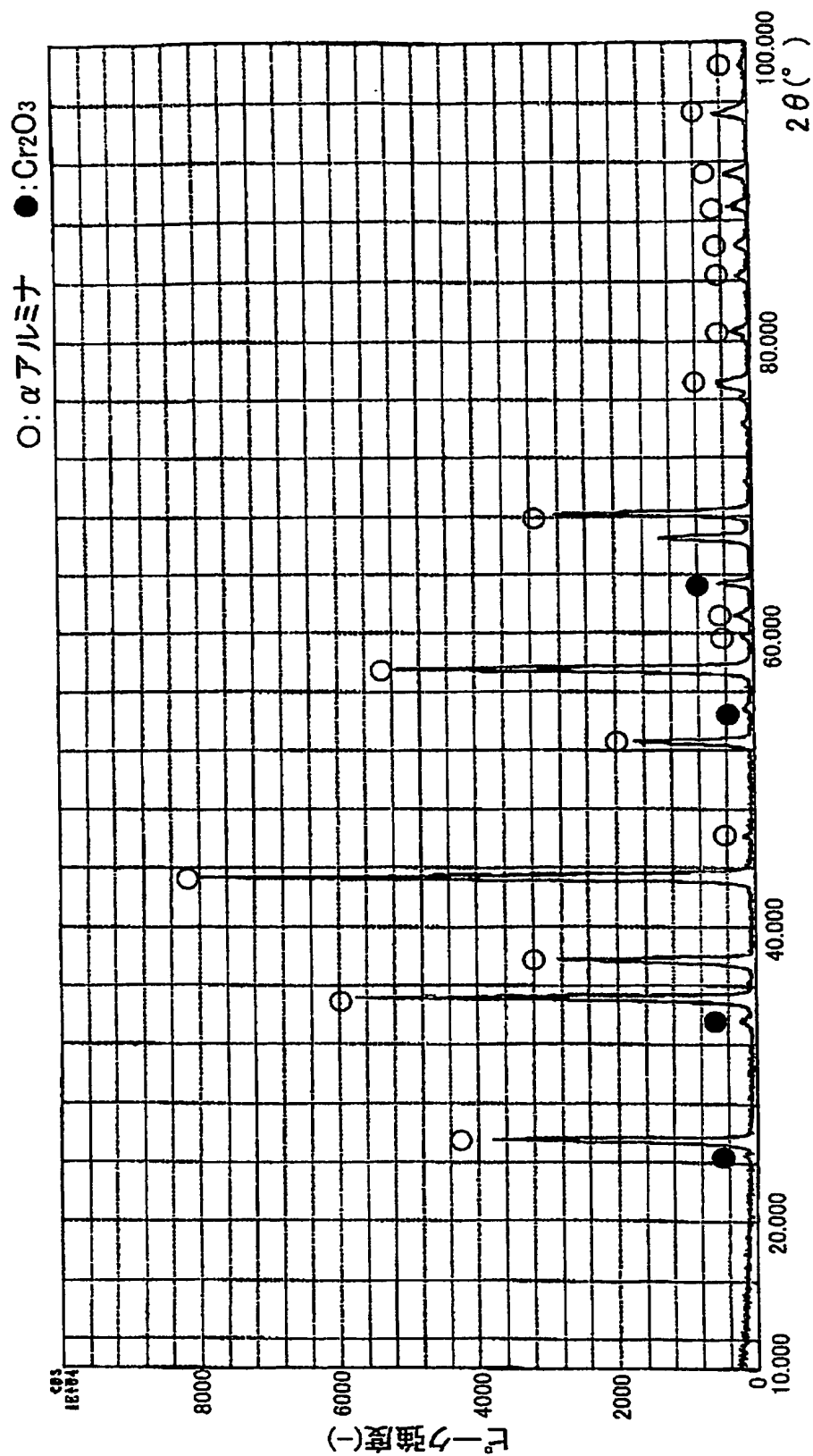
【図1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特に耐熱性に優れた α 型結晶構造主体のアルミナ膜が被覆された、耐摩耗性および耐熱性に優れた積層皮膜を提供する。

【解決手段】 AlとTiを必須とする金属成分とB、C、N、O等との化合物をからなる硬質皮膜を有する積層皮膜において、該硬質皮膜を酸化することによって形成される酸化物含有層と、該酸化物含有層上に形成される α 型結晶構造を主体とするアルミナ膜を有することを特徴とする積層皮膜。

特願 2002-231954

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001199]

1. 変更年月日

2002年 3月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

氏 名

株式会社神戸製鋼所